



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re U.S. patent application of

Attorney Docket No.: 2001DE408

Frank-Peter LANG, et al.

Serial No.: 10/085,997

Group Art Center:

1751

Filed: 28 February 2002

Examiner:

Delcotto, G.

For:

Laundry Detergents and Laundry Treatment Compositions Comprising

Dye Transfer Inhibiting Dye Fixatives

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES AND ACCURATE ENGLISH LANGUAGE TRANSLATIONS OF PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop: Amendment Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent applications mentioned in the declaration of this application are hereby claimed:

Country:

Federal Republic of Germany

Application No.

101 10 337.9 and 101 50 723.2

Filing Date:

03 March 2001 and 13 October 2001, respectively

The certified copies of the above-mentioned patent applications and accurate English language translations of the above mentioned patent applications are attached.

Respectfully submitted

Richard P. Silverman Agent for Applicant Reg. No. 36,277

(CUSTOMER NUMBER 25,255)

Clariant Corporation Industrial Property Department 4000 Monroe Road Charlotte, North Carolina 28205

Direct Dial: 704/331-7156 Facsimile: 704/331-7707

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is, on the date shown below, being deposited with the United States Postal Service in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450 with sufficient postage as first class mail.

Vicki Sgro

Date of Mailing: September 8, 200



Inventor: Frank-Peter LANG et al. Serial No.: 10/085,997 - Filed:

February 28, 2002

Docket No.: 2001DE408

<u>UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE</u>

I, Susan ANTHONY BA, ACIS,

Director of RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

- 1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
- 2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
- 3. That the attached is, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on March 3, 2001 under the number 101 10 337.9 and the official certificate attached hereto.
- 4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

For and on behalf of RWS Group plc
The 7th day of September 2004

Inventor: Frank-Peter LANG et al. Serial No.: 10/085,997 - Filed:

Docket No.: 2001DE408

February 28, 2002

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

[Eagle crest]

Priority Certificate for the filing of a Patent Application

File Reference:

101 10 337.9

Filing date:

3 March 2001

Applicant/Proprietor: Clariant GmbH, 65929 Frankfurt/DE

Title:

Laundry detergents comprising dye fixatives

IPC:

C 11 D 3/40

The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original submission for this Application.

Munich, 16 August 2004

German Patent and Trademark Office

The President

[Seal of the German Patent

pp

and Trademark Office]

[signature]

Heiß

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Inventor: Frank-Peter LANG et al. Serial No.: 10/085,997 - Filed:

February 28, 2002

CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

101 10 337.9

Anmeldetag:

3. März 2001

Anmelder/Inhaber:

Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Waschmittel enthaltend Farbfixiermittel

IPC:

C 11 D 3/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. März 2002 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

Am Auftragy;

Wallner

distribution of the second

A 9161 03/00 EDV-L Beschreibung

5 Waschmittel enthaltend Farbfixiermittel

Gegenstand der Erfindung sind Waschmittel enthaltend ein oder mehrere nichtionische Tenside und ein Farbfixiermittel, wobei dieses Farbfixiermittel erhalten wird durch Umsetzung von

- 10 a) Dimethylamin und Epichlorhydrin oder
 - b) Dicyandiamid, Ethylendiamin und Formaldehyd

Diese Farbfixiermittel werden den erfindungsgemäßen Waschmitteln zugesetzt um die Waschechtheit der Textilfarbstoffe zu verbessern.

Die Waschmittelformulierungen, in denen die beschriebenen Farbfixiermittel eingesetzt werden können, sind pulver-, granulat-, pasten-, gelförmig oder flüssig. Beispiele hierfür sind Vollwaschmittel, Feinwaschmittel, Colorwaschmittel,

- Wollwaschmittel, Gardinenwaschmittel, Baukastenwaschmittel, Waschtabletten, bar soaps, Waschmittelformulierungen die in wasserlösliche Folien verpackt sind, Fleckensalze, Wäschestärken und –steifen, Bügelhilfen.
- Außerdem können die genannten Farbfixiermittel in Wäschevor- bzw. Wäschenachbehandlungsmitteln eingesetzt werden, die vor bzw. nach dem eigentlichen
- Waschgang zur Anwendung kommen können und die ausschließlich der Wäschepflege und nicht der Reinigung der Wäsche dienen.

 Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten mindestens 0.1 % bevorzig
 - Die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten mindestens 0,1 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 % und besonders bevorzugt 0,5 bis 5 % der beschriebenen Farbfixiermittel. Formulierungen die als Wäschevor- und/ oder Wäschenach-
- 30 behandlungsmittel eingesetzt werden, können zwischen 1 und 99 % der Farbfixiermittel enthalten.
 - Die Formulierungen sind je nach ihrer vorgesehenen Anwendung in ihrer Zusammensetzung der Art der zu waschenden Textilien anzupassen.

Sie enthalten konventionelle Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe, wie sie dem Stand der Technik entsprechen. Repräsentative Beispiele für solche Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe werden im folgenden beschrieben.

Die Gesamtkonzentration der nichtionischen Tenside in der fertigen Waschmittelformulierung kann von 1 bis 99 % und bevorzugt von 5 bis 80 % (alles Gew.-%) betragen.

Bevorzugte Waschmittelformulierungen enthalten nichtionische Tenside und anionische Tenside oder nichtionische Tenside kombiniert mit Waschmittelgerüststoffen (Buildern).

10

5

Als nichtionische Tenside kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Frage:

Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid.

15

20

30

Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von C₁₀- bis C₂₀-Alkoholen mit ca. 2 bis ca. 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Die Alkoholethoxylate können eine enge ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol® 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines linearen sekundären C₁₁-C₁₅-Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol® 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines linearen primären C₁₂-C₁₄-Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid bei enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese

25 Produktklasse fallen die Genapol®-Marken der Clariant GmbH.

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Basis, gebildet durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol.

Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen weist bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen ca. 1500 und ca. 1800 auf. Die Anlagerung von Ethylenoxid an diesen

hydrophoben Teil führt zu einer Verbesserung der Wasserlöslichkeit. Das Produkt ist flüssig bis zu einem Polyoxyethylengehalt von ca. 50 % des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes, was einer Kondensation mit bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid entspricht. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produktklasse sind die Pluronic[®]-Marken der BASF und die [®]Genapol PF-Marken der Clariant GmbH.

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin.

Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin mit überschüssigem Propylenoxid und weist im allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000 auf. An diese hydrophobe Einheit wird Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen und einem Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 addiert. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die [®]Tetronic-Marken der BASF und die [®]Genapol PN-Marken der Clariant GmbH.

Semipolare nichtionische Tenside

5

25

Diese Kategorie von nichtionischen Verbindungen umfasst wasserlösliche Aminoxide, wasserlösliche Phosphinoxide und wasserlösliche Sulfoxide, jeweils mit einem Alkylrest von ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Semipolare nichtionische Tenside sind auch Aminoxide der Formel

R ist hierbei eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe mit einer Kettenlänge von ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, R² ist eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit ca. 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon, jeder Rest R¹ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit ca. 1 bis ca. 3 Ethylenoxideinheiten und x bedeutet eine Zahl von 0 bis etwa 10. Die R¹-Gruppen

können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden. Aminoxide dieser Art sind besonders C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxiethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

5 Fettsäureamide

Fettsäureamide besitzen die Formel

10

15

worin R eine Alkylgruppe mit ca. 7 bis ca. 21, bevorzugt ca. 9 bis ca. 17 Kohlenstoffatomen ist und jeder Rest R¹ Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl oder (C_2 H₄O)_xH bedeutet, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 variiert. Bevorzugt sind C_8 - C_{20} -Amide, -monoethanolamide, -diethanolamide und -isopropanolamide.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkyl- und Alkenyloligoglycoside sowie Fettsäurepolyglykolester oder Fettaminpolyglykolester mit jeweils 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkylrest, alkoxylierte Triglycamide, Mischether oder Mischformyle, Alkyloligoglycoside, Alkenyloligoglycoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Phosphinoxide, Dialkylsulfoxide und Proteinhydrolysate.

•

25

30

20

Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidkondensate von Alkylphenolen. Diese Verbindungen umfassen die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einer C₆- bis C₂₀-Alkylgruppe, die entweder linear oder verzweigt sein kann, mit Alkenoxiden. Bevorzugt sind Verbindungen mit ca. 5 bis 25 mol Alkenoxid pro mol Alkylphenol.

Kommerziell erhältliche Tenside diesen Typs sind z.B. Igepal[®] CO-630, Triton[®] X-45, X-114, X-100 und X102, und die [®]Arkopal-N-Marken der Clariant GmbH. Diese Tenside werden als Alkylphenolalkoxylate, z.B. Alkylphenolethoxylate, bezeichnet.

Die erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen können in Kombination mit den nichtionischen Tensiden auch anionische Tenside enthalten.

Als anionische Tenside kommen Sulfate, Sulfonate, Carboxylate, Phosphate und Mischungen daraus in Betracht. Geeignete Kationen sind hierbei Alkalimetalle, wie z.B. Natrium oder Kalium oder Erdalkalimetalle, wie z.B. Calcium oder Magnesium sowie Ammonium, substituierte Ammoniumverbindungen, einschließlich Mono-, Dioder Triethanolammoniumkationen, und Mischungen daraus. Folgende Typen von anionischen Tensiden sind von besonderem Interesse:

Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate und Seifen, wie im folgenden beschrieben.

Alkylestersulfonate sind unter anderem lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren), welche mittels gasförmigem SO₃ sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben wird. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fette wie z.B. Talg, Kokosöl und Palmöl, können aber auch synthetischer Natur sein. Bevorzugte Alkylestersulfonate, speziell für Waschmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel

$$R^1$$
 — CH — COOR $|$ SO₃M

20

5

worin R¹ einen C₈-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, und R einen C₁-C₆ Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt Alkyl, darstellt. M steht für ein Kation, das ein wasserlösliches Salz mit dem Alkylestersulfonat bildet. Geeignete Kationen sind Natrium, Kalium, Lithium oder Ammoniumkationen, wie Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Bevorzugt bedeuten R¹ C₁₀-C₁₆-Alkyl und R Methyl, Ethyl oder Isopropyl. Besonders bevorzugt sind Methylestersulfonate, in denen R¹ C₁₀-C₁₆-Alkyl bedeutet.

Alkylsulfate sind hier wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO₃M, worin R ein C₁₀-C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt ein Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit C₁₀-C₂₀-Alkylkomponente, besonders bevorzugt ein C₁₂-C₁₈ Alkyl- oder

Hydroxyalkylrest ist. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon. Alkylketten mit C₁₂-C₁₆ sind für niedrige Waschtemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C₁₆-C₁₈ für höhere Waschtemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C) bevorzugt.

5

30

Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)_m SO₃M, 10 worin R einen unsubstituierten C₁₀-C₂₄-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C₁₂-C₂₀ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt C₁₂-C₁₈-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl größer als 0, vorzugsweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. 15 Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quarternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon 20 abgeleitet sind. Als Beispiele seien C₁₂- bis C₁₈-Fettalkoholethersulfate genannt wobei der Gehalt an EO 1, 2, 2.5, 3 oder 4 mol pro mol des Fettalkoholethersulfats beträgt, und in denen M Natrium oder Kalium ist.

In sekundären Alkansulfonaten kann die Alkylgruppe entweder gesättigt oder 25 ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die Sulfogruppe kann an einer beliebigen Position der C-Kette sein, wobei die primären Methylgruppen am Kettenanfang und Kettenende keine Sulfonatgruppen besitzen. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ca. 10 bis ca. 20 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt ca. 13 bis 17 Kohlenstoffatome. Das Kation ist beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder

Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium, und Mischungen davon. Natrium als Kation ist bevorzugt.

Neben sekundären Alkansulfonaten können auch primäre Alkansulfonate in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzt werden.

Die bevorzugten Alkylketten und Kationen entsprechen denen der sekundären Alkansulfonaten.

Die Herstellung von primärer Alkansulfonsäure, aus der die als Tensid wirksamen 10 entsprechenden Sulfonate erhalten werden, ist z.B. in EP 854 136-A1 beschrieben.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkenyl- oder Alkylbenzolsulfonate. Die Alkenyl- oder Alkylgruppe kann verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die bevorzugten Alkylbenzolsulfonate enthalten lineare Alkylketten mit ca. 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von ca. 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatome, das Kation ist Natrium, Kalium, Ammonium, Mono-, Di- oder Triethanolammonium, Calcium oder Magnesium und Mischungen davon. Für milde Tensidsysteme ist Magnesium als Kation bevorzugt, für

Standardwaschanwendungen dagegen Natrium. Gleiches gilt für

20 Alkenylbenzolsulfonate.

Der Begriff anionische Tenside schließt auch Olefinsulfonate mit ein, die durch Sulfonierung von C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₄-C₁₆-α-Olefinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten werden. Bedingt durch das Herstellverfahren, können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an Hydroxyalkansulfonaten und Alkandisulfonaten enthalten. Spezielle Mischungen von α-Olefinsulfonaten sind in US-3,332,880 beschrieben.

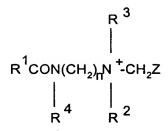
Weitere bevorzugte anionische Tenside sind Carboxylate, z.B. Fettsäureseifen und vergleichbare Tenside. Die Seifen können gesättigt oder ungesättigt sein und können verschiedene Substituenten, wie Hydroxylgruppen oder *a*-Sulfonatgruppen enthalten. Bevorzugt sind lineare gesättigte oder ungesättigte

Kohlenwasserstoffreste als hydrophober Anteil mit ca. 6 bis ca. 30, bevorzugt ca. 10 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen.

Als anionische Tenside kommen weiterhin Salze von Acylaminocarbonsäuren in
Frage, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit Natriumsarkosinat im
alkalischen Medium entstehenden Acylsarcosinate; Fettsäure-EiweißKondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäurechloriden mit
Oligopeptiden erhalten werden; Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren; Salze von
Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren; sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt
durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitraten, wie z.B.
beschrieben in GB-1,082,179; Alkylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate,
Alkylphenolethersulfate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie
Acylisethionate,

N-Acyltauride, Alkylsuccinate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpolyglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel RO(CH₂CH₂)_kCH₂COO M⁺, worin R C₈ bis C₂₂-Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein Kation ist, Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben.

Weitere Tenside die in den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen Verwendung finden können sind amphotere bzw. zwitterionische Tenside z.B. Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, oder amphotere Imidazolinium-Verbindungen der Formel



worin R¹ C₈-C₂₂-Alkyl- oder -Alkenyl, R² Wasserstoff oder CH₂CO₂M, R³ CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂OCH₂CH₂CO₂M, R⁴ Wasserstoff, CH₂CH₂OH oder CH₂CH₂COOM, Z CO₂M oder CH₂CO₂M, n 2 oder 3, bevorzugt 2, M Wasserstoff oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder Alkanolammonium bedeutet.

Bevorzugte amphotere Tenside dieser Formel sind Monocarboxylate und
Dicarboxylate. Beispiele hierfür sind Cocoamphocarboxypropionat,
Cocoamidocarboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als
Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat.

Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest mit ca. 8 bis ca. 22 Kohlenstoffatomen, der linear oder verzweigt sein kann, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit ca. 12 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen [®]Genagen LAB vermarktet.



25

15

5

Geeignete kationische Tenside sind substituierte oder unsubstituierte geradkettige oder verzweigte quartäre Ammoniumsalze vom Typ R¹N(CH₃)₃*X*, R¹R²N(CH₃)₂*X*, R¹R²R³N(CH₃)*X* oder R¹R²R³R⁴N*X*. Die Reste R¹, R², R³ und R⁴ können vorzugsweise unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit einer Kettenlänge zwischen 8 und 24 C-Atomen, insbesondere zwischen 10 und 18 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit ca. 1 bis ca. 4 C-Atomen, Phenyl, C₂- bis C₁₈-Alkenyl, C₇- bis C₂₄- Aralkyl, (C₂H₄O)_xH, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 bedeutet, ein oder mehrere Estergruppen enthaltende Alkylreste oder cyclische quartäre Ammoniumsalze sein. X ist ein geeignetes Anion.

Sofern die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthaltenen Tenside keine anionischen Tenside umfassen, können als weitere Waschmittelinhaltsstoffe anorganische und/ oder organische Gerüststoffe verwendet werden.

Diese Gerüststoffe können mit Gewichtsanteilen von etwa 5 % bis etwa 80 % in den Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Anorganische Gerüststoffe umfassen beispielsweise Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten wie etwa Tripolyphosphate, Pyrophosphate und glasartige polymere Metaphosphate, Phosphonaten, Silikaten, Carbonaten einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonate, Sulfaten und Aluminosilikaten.

Beispiele für Silikatgerüststoffe sind die Alkalimetallsilikate, insbesondere diejenigen mit einem SiO₂:Na₂O-Verhältnis zwischen 1,6:1 und 3,2:1 sowie Schichtsilikate, beispielsweise Natriumschichtsilikate, wie beschrieben in US-4,664,839, erhältlich von Clariant GmbH unter der Marke SKS[®]. SKS-6[®] ist ein besonders bevorzugter Schichtsilikatgerüststoff.

Aluminosilikatgerüststoffe sind für die vorliegende Erfindung besonders bevorzugt. Es handelt sich dabei insbesondere um Zeolithe mit der Formel

Na_z[(AlO₂)_z(SiO₂)_y]·xH₂O, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, das Verhältnis von z zu y zwischen 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 bedeutet.

Geeignete Ionentauscher auf Aluminosilikatbasis sind im Handel erhältlich. Diese
Aluminosilikate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein, und können
natürlich vorkommend oder auch synthetisch hergestellt sein. Verfahren für die
Herstellung von Ionentauschern auf Aluminosilikatbasis werden beschrieben in
US-3,985,669 und US-4,605,509. Bevorzugte Ionentauscher auf der Basis
synthetischer kristalliner Aluminosilikate sind erhältlich unter der Bezeichnung
Zeolith A, Zeolith P(B) (einschließlich der in EP-A-0 384 070 offenbarten) und
Zeolith X. Bevorzugt sind Aluminosilikate mit einem Partikeldurchmesser zwischen
0,1 und 10 µm.

Geeignete organische Gerüststoffe (Co-Builder) umfassen Polycarboxylverbindungen, wie beispielsweise Etherpolycarboxylate und Oxydisuccinate, wie beispielsweise in US-3,128,287 und US-3,635,830 beschrieben. Ebenfalls soll auf "TMS/TDS"-Gerüststoffe aus US-4,663,071 verwiesen werden.

5

Andere geeignete Gerüststoffe umfassen die Etherhydroxypolycarboxylate, Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Ethylen oder Vinylmethylether, 1,3,5-Trihydroxybenzol-2,4,6-trisulfonsäure und Carboxymethyloxybernsteinsäure, die Alkali-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze von Polyessigsäuren wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure und Nitrilotriessigsäure, sowie Polycarbonsäuren, wie Mellithsäure, Bernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Polymaleinsäure, Benzol-1,3,5-tricarbonsäure, Carboxymethyloxybernsteinsäure, sowie deren lösliche Salze.

15

10

Wichtige organische Gerüststoffe sind auch Polycarboxylate auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure, wie z.B. die Sokalan CP - Marken der BASF.

Gerüststoffe auf Citratbasis, z.B. Zitronensäure und ihre löslichen Salze, insbesondere das Natriumsalz, sind bevorzugte Polycarbonsäuregerüststoffe, die auch in granulierten Formulierungen, insbesondere zusammen mit Zeolithen und/oder Schichtsilikaten verwendet werden können.



20

Weitere geeignete Gerüststoffe sind die 3,3-Dicarboxy-4-oxa-1,6-hexandioate und die verwandten Verbindungen, die in US-4,566,984 offenbart sind.

Wenn Gerüststoffe auf Phosphorbasis verwendet werden können, und insbesondere wenn Seifenstücke für die Wäsche von Hand formuliert werden sollen, können verschiedene Alkalimetallphosphate wie etwa Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat und Natriumorthophosphat verwendet werden. Ebenfalls können Phosphonatgerüststoffe, wie Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat und andere bekannte Phosphonate wie sie beispielsweise in US-3,159,581, US-3,213,030, US-3,422,021, US-3,400,148 und US-3,422,137 offenbart sind, verwendet werden.

Die Waschmittel können übliche Hilfsstoffe oder andere Materialien enthalten, die die Reinigungswirkung verstärken, zur Behandlung oder Pflege des zu waschenden Textilmaterials dienen oder die Gebrauchseigenschaften der Waschmittelzusammensetzung ändern.

5

Geeignete Hilfsmittel umfassen die in US-3,936,537 genannten Stoffe, beispielsweise Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen wie Mannanasen, Enzymstabilisatoren, Schaumverstärker, Schaumbremsen, Anlauf- und/oder Korrosionsschutzmittel, Suspensionsmittel,

10 Farbstoffe, Füllmittel, optische Aufheller, Desinfektionsmittel, Alkalien, hydrotrope Verbindungen, Antioxidantien, Parfüme, Lösungsmittel, Lösungsvermittler,

Wiederablagerungsverhinderer, Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Antistatikhilfsmittel und Soil Release Polymere wie z.B. die TexCare-Marken/ Fa. Clariant, die Repel-O-Tex Marken/ Fa. Rhodia oder Sokalan SR-100/

15 Fa. BASF.

25

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend Farbfixiermittel können zusätzlich auch Farbübertragungsinhibitoren enthalten. Beispiele für Farbübertragungsinhibitoren sind Polyamin-N-oxide wie etwa Poly-(4-vinylpyridin-N-oxid), z.B. Chromabond S-400, Fa. ISP; Polyvinylpyrrolidon, z.B. Sokalan HP 50/

Fa. BASF und Copolymere von N-Vinylpyrrolidon mit N-Vinylimidazol und gegebenenfalls anderen Monomeren.

Die Waschmittelzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls einen oder mehrere konventionelle Bleichmittel enthalten, sowie Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren und geeignete Stabilisatoren. Im allgemeinen muß sichergestellt sein, daß die verwendeten Bleichmittel mit den Reinigungsmittelinhaltsstoffen verträglich sind. Konventionelle Prüfmethoden, wie etwa die Bestimmung der Bleichaktivität des fertig formulierten Reinigungsmittels in Abhängigkeit von der Lagerungszeit können für diesen Zweck verwendet werden.

Die Peroxysäure kann entweder eine freie Peroxysäure sein, oder eine Kombination aus einem anorganischen Persalz, beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat und einem organischen Peroxysäure-Vorläufer, der zu einer Peroxysäure umgewandelt wird, wenn die Kombination des Persalzes und des

Peroxysäure-Vorläufers in Wasser aufgelöst wird. Die organischen Peroxysäure-Vorläufer werden im Stand der Technik oft als Bleichaktivatoren bezeichnet. Beispiele geeigneter organischer Peroxysäuren sind offenbart in US-4,374,035, US-4,681,592, US-4,634,551, US-4,686,063, US-4,606,838 und US-4,671,891.

5

Beispiele für Zusammensetzungen, die zum Bleichen von Wäsche geeignet sind und die Perboratbleichmittel und Aktivatoren enthalten, werden beschrieben in US-4,412,934, US-4,536,314, US-4,681,695 und US-4,539,130.

10 Beispiele für Peroxysäuren, die für die Verwendung in dieser Erfindung bevorzugt sind, umfassen die Peroxydodecandisäure (DPDA), das Nonylamid der

4

15

Peroxybernsteinsäure (NAPSA), das Nonylamid der Peroxyadipinsäure (NAPAA) und Decyldiperoxybernsteinsäure (DDPSA).

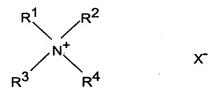
Die erfindungsgemäßen Waschmittelzusammensetzungen können ein oder mehrere konventionelle Enzyme enthalten. Solche Enzyme sind z.B. Lipasen, Amylasen, Proteasen und Cellulasen.

Die beschriebenen Farbfixiermittel können auch in handelsüblichen Wäscheweichspülern für die Haushaltsanwendung eingesetzt werden. Diese enthalten im wesentlichen weichmachende Komponenten, Co-Weichmacher,

20 Emulgatoren, Parfüme, Farbstoffe und Elektrolyte, und sind auf einen sauren pH-Wert von unterhalb 7, bevorzugt zwischen 3 und 5, eingestellt.



Als weichmachende Komponenten werden quartäre Ammoniumsalze vom Typ



25

eingesetzt, worin

 $R^1 = C_8-C_{24}$ n-, bzw. iso-Alkyl, bevorzugt $C_{10}-C_{18}$ n-Alkyl

 $R^2 = C_1-C_4-Alkyl$, bevorzugt Methyl

 $30 R^3 = R^1 \text{ oder } R^2$

 R^4 = R^2 oder Hydroxyethyl oder Hydroxypropyl oder deren Oligomere

X = Bromid, Chlorid, Jodid, Methosulfat, Acetat, Propionat, Lactat sind.

Beispiele hierfür sind Distearyldimethylammoniumchlorid,

Ditalgalkyldimethylammoniumchlorid, Ditalgalkylmethylhydroxypropylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid oder auch die entsprechenden Benzylderivate wie etwa Dodecyldimethylbenzylammoniumchlorid. Cyclische quartäre Ammoniumsalze, wie etwa Alkyl-Morpholinderivate können ebenfalls verwendet werden.

10

Darüber hinaus können neben den quartären Ammoniumverbindungen Imidazolinium-Verbindungen (1) und Imidazolinderivate (2) eingesetzt werden.

$$H_3C-N \bigcirc N-CH_2-CH_2-A-R$$
 (1)

15

$$N \sim N - CH_2 - CH_2 - A - R$$
 (2)

worin

1

25

 $C_{8}-C_{24}$ n-, bzw. iso-Alkyl, bevorzugt $C_{10}-C_{18}$ n-Alkyl

X = Bromid, Chlorid, Jodid, Methosulfat

20 A = -NH-CO-, -CO-NH-, -O-CO-, -CO-O-

ist.

Eine besonders bevorzugte Verbindungsklasse sind die sogenannten Esterquats. Es handelt sich hierbei um Umsetzungsprodukte von Alkanolaminen und Fettsäuren, die anschließend mit üblichen Alkylierungs- oder Hydroxyalkylierungsagenzien quaterniert werden.

Bevorzugt als Alkanolamine sind Verbindungen gemäß der Formel

mit

 $R^1 = C_1-C_3$ Hydroxyalkyl, bevorzugt Hydroxyethyl und

 R^2 , $R^3 = R^1$ oder C_1 - C_3 Alkyl, bevorzugt Methyl.

5

Besonders bevorzugt sind Triethanolamin und Methyldiethanolamin.

Weitere besonders bevorzugte Ausgangsprodukte für Esterquats sind Aminoglycerinderivate, wie z. B. Dimethylaminopropandiol.

Alkylierungs- bzw. Hydroxyalkylierungsagenzien sind Alkylhalogenide, bevorzugt Methylchlorid, Dimethylsulfat, Ethylenoxid und Propylenoxid.

Beispiele für Esterquats sind Verbindungen der Formeln:

$$\begin{array}{c} O \\ R-C-(OCH_2CH_2)_{\textbf{n}}OCH_2CH_2 \\ O \\ R-C-(OCH_2CH_2)_{\textbf{n}}O-CH_2CH_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

15

$$\begin{array}{c} O \\ R-C - (OCH_{2}CH_{2})_{\Pi}O-CH_{2}CH_{2} \\ O \\ R-C - (OCH_{2}CH_{2})_{\Pi}O-CH_{2}CH_{2} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ CH_{2}CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{\overline{\Pi}} - C-F \\ CH_{3} - C-F \\ CH_{3} - C-F \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} O \\ CH_{3}-O-SO_{3} \\ \end{array} \\ \end{array}$$

20

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ R-C-(OCH_{2}CH_{2})_{\overline{\Pi}}-O-CH_{\overline{2}}-CH-CH_{\overline{2}}-N-CH_{\overline{3}}\\ O & CH_{3}\\ | \\ (CH_{2}CH_{2}O)_{\overline{\Pi}}-C-R\\ | \\ O & CH_{\overline{3}}\\ \end{array}$$

wobei R-C-O abgeleitet ist von C₈-C₂₄-Fettsäuren, die gesättigt oder ungesättigt sein können. Beispiele hierfür sind Capronsäure, Caprylsäure, hydrierte oder nicht oder nur teilweise hydrierte Talgfettsäuren, Stearinsäure, Ölsäure, Linolensäure, Behensäure, Palminstearinsäure, Myristinsäure und Elaidinsäure. n liegt im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 bis 1.

Weitere bevorzugte Wäscheweichspülerrohstoffe mit denen die Farbfixiermittel kombiniert werden können sind Amido-Amine auf der Basis von beispielsweise Dialkyltriaminen und langkettigen Fettsäuren, sowie deren Oxethylate bzw. quaternierten Varianten. Diese Verbindungen besitzen folgende Struktur:

$$R^{1}$$
 - A - $(CH_{2})_{n}$ - N - $(CH_{2})_{n}$ - A - R^{2}
 $|$
 $(CH_{2}$ - CH_{2} -O- $)_{m}$ -H

worin

5

15

25

R¹ und R² unabhängig voneinander C₈ - C₂₄ n- bzw. iso-Alkyl, bevorzugt C₁₀-C₁₈ n-Alkyl,

A -CO - NH- oder -NH -CO-,

n 1 - 3, bevorzugt 2,

m 1 - 5, bevorzugt 2 - 4

bedeuten.

Durch Quaternierung der tertiären Aminogruppe kann zusätzlich ein Rest R³, welcher C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl, sein kann und ein Gegenion X, welches Chlorid, Bromid, Jodid oder Methylsulfat sein kann, eingeführt werden. Amidoaminooxethylate bzw. deren quaternierten Folgeprodukte werden unter den

Handelsnamen [®]Varisoft 510, [®]Varisoft 512, [®]Rewopal V 3340 und [®]Rewoquat W 222 LM angeboten.

Die bevorzugten Anwendungskonzentrationen der Farbfixiermittel in den
Weichspülerformulierungen entsprechen denen, die für Waschmittelformulierungen genannt sind.

Beispiele

20

30

10 Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzten Farbfixiermittel sind:

Beispiel 1: Umsetzungsprodukt aus Dimethylamin und Epichlorhydrin

15 Beispiel 2: Umsetzungsprodukt aus Dicyandiamid, Ethylendiamin und Formaldehyd

Farbfixiermittel entsprechend den Beispielen 1 und 2 wurden in Kombination mit verschiedenen Waschmitteln an fünf Farbgeweben auf ihren farberhaltenden Effekt hin untersucht. Gleichzeitig erfolgte die Prüfung auf eine farbübertragungsinhibierende Wirkung.

Dazu wurden zu einer Waschlauge, enthaltend 6 g/l eines Testwaschmittels jeweils 300 ppm der Farbfixiermittel gegeben und farbiges Baumwollgewebe zusammen mit weißem Baumwollgewebe gewaschen.

Anschließend wurden die Gewebe mit klarem Wasser gespült, getrocknet und die dL,da,db-Werte bestimmt, aus denen sich die Farbdifferenzen delta E ergeben. Zum Vergleich wurden die Gewebe mit den Testwaschmitteln ohne Zusatz der Farbfixiermittel gewaschen. Die Waschbedingungen sind in Tabelle 3 angegeben.

Insgesamt wurden fünf Waschzyklen durchgeführt. Die an dem weißen Gewebe nach der ersten Wäsche erhaltenen Werte dienen zur Quantifizierung des farbübertragungsinhibierenden Effekts.

Die an dem farbigen Gewebe gemessenen Werte quantifizieren den erzielten Farberhalt. Zum Vergleich der Wirkung der Farbfixiermittel wurde der an fünf verschiedenen Farbgeweben erhaltene durchschnittliche dE-Wert berechnet.

5 Tabelle 1: Builderfreies flüssiges Feinwaschmittel

	sek. Alkansulfonat Na-Salz, Hostapur SAS 60	23,3 %
	Alkyltriglykolethersulfat, Genapol ZRO flüssig	25,0 %
	C ₁₁ -Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO, Genapol UD-080	6,0 %
10·	Wasser	45,7 %
	Tabelle 2: Standardwaschpulver	
	Kristallines Schichtsilikat SKS-6®	21,3 %
15	Soda	6,7 %
.0	Natriumperborat x 4 H ₂ O	25,0 %
	TAED, Peractive AN®	2,2 %
	Phosphonate	0,2 %
	C ₁₄ /C ₁₅ -Oxoalkoholpolyglykolether mit 8 EO, Genapol OA-080 [®]	4,4 %
20	anionisches soil release polymer,TexCare SRA-100®	1,0 %
	Enzyme	1,1 %
	Parfüm	. 0,2 %
	Entschäumer	0,4 %
	Natriumsulfat	37,5 %
25		
	Tabelle 3: Kompaktwaschpulver	
	Kristallines Schichtsilikat SKS-6®	48,0 %
	Soda	15,0 %
30	Natriumpercarbonat	15,0 %
	TAED, Peractive AN [®]	5,0 %
	Phosphonate	0,5 %
	C14/C15-Oxoalkoholpolyglykolether mit 8EO, Genapol OA-080®	10,0 %

	anionisches soil release Polymer, TexCare SRA-100®	1,0 %
	Farbübertragungsinhibitor	0,5 %
	Enzyme	2,5 %
	Parfüm	0,5 %
5	Entschäumer	1,0 %
	Natriumsulfat	1,0 %

Tabelle 4: Waschbedingungen

Waschmaschine:	Linitest	
Waschmittelkonzentration:	6 g/l	
Additivkonzentration:	300 ppm	
Wasserhärte:	15° dH	
Flottenverhältnis:	1:40	
Waschtemperatur:	60°C	
Waschzeit:	30 Min.	

10

In den Tabellen 5, 6 und 7 sind die durchschnittlichen delta E-Werte angegeben, die an rotem, blauem, grünem, violetten und schwarzen Farbgeweben erhalten wurden. Je niedriger diese Werte sind, desto besser ist der mit den Farbfixiermitteln in den erfindungsgemäßen Waschmitteln erzielte Farberhalt.



15

Tabelle 5: Farberhaltende Wirkung bei Anwendung mit dem builderfreien flüssigen Feinwaschmittel

Waschmittel/Additiv	Ødelta E-Werte Farbdifferenzen zum ungewaschenen Gewebe nach fünf Wäschen
Waschmittel ohne Additiv	4,0
+ Bsp. 1	1,5
+ Bsp. 2	1,6

Tabelle 6: Farberhaltende Wirkung bei Anwendung mit dem Standardwaschpulver

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte
	Farbdifferenzen zum ungewaschenen
,	Gewebe nach fünf Wäschen
Waschpulver ohne Additiv	7,3
+ Bsp. 1	6,3
+ Bsp. 2	4,4



Tabelle 7: Farberhaltende Wirkung bei Anwendung mit dem Kompaktwaschpulver

Waschpulver/Additiv	Ødelta E-Werte
	Farbdifferenzen zum ungewaschenen
	Gewebe nach fünf Wäschen
Waschpulver ohne Additiv	7,9
+ Bsp. 1	6,5
+ Bsp. 2	4,7

Patentansprüche

10

20

- Waschmittel enthaltend Farbfixiermittel, wobei diese Farbfixiermittel erhalten werden durch Umsetzung von
- 5 a) Dimethylamin und Epichlorhydrin oder
 - b) Dicyandiamid, Ethylendiamin und Formaldehyd
 - 2. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend nichtionische Tenside.

3. Waschmittel gemäß Anspruch 2 enthaltend zusätzlich anionische Tenside iedoch keine Waschmittelbuilder.

- 4. Waschmittel gemäß Anspruch 2 enthaltend zusätzlich Waschmittelbuilder
 15 jedoch keine anionischen Tenside.
 - 5. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend zusätzlich kationische Tenside.
 - 6. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Farbübertragungsinhibitoren.
 - 7. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Soil Release Polymere.
 - 8. Waschmittel gemäß Anspruch 1 enthaltend Cellulasen.

Zusammenfassung

Waschmittel enthaltend Farbfixiermittel

- In Waschmitteln, die nichtionische Tenside enthalten, werden folgende Farbfixiermittel eingesetzt:
 Umsetzungsprodukte aus
 - a) Dimethylamin und Epichlorhydrin oder
 - b) Dicyandiamid, Ethylendiamin und Formaldehyd.

Inventor: Frank-Peter LANG et al. Serial No.: 10/085,997 - Filed:

997 - Filed: February 28, 2002

Docket No.: 2001DE408

Clariant GmbH 2001DE408 Dr. OT/sch

Description

5 Laundry detergents comprising dye fixatives

The invention relates to laundry detergents comprising one or more nonionic surfactants and a dye fixative, where this dye fixative is obtained by reacting

a) dimethylamine and epichlorohydrin

10 or

b) dicyanodiamide, ethylenediamine and formaldehyde.

These dye fixatives are added to the laundry detergents according to the invention in order to improve the washfastness of the textile dyes.

15

20

25

30

The laundry detergent formulations in which the dye fixatives described can be used are pulverulent, granular, paste, gellike or liquid. Examples thereof are heavy-duty detergents, light-duty detergents, dye detergents, wool detergents, drape detergents, modular detergents, washing tablets, bar soaps, detergent formulations packaged in water-soluble films, stain-removal salts, laundry starches and stiffening agents, ironing aids.

In addition, said dye fixatives can be used in laundry pre-treatment and laundry after-treatment compositions, which can be used before or after the actual washing operation and which serve exclusively to care for laundry and not to clean laundry.

The laundry detergents according to the invention comprise at least 0.1%, preferably between 0.1 and 10% and particularly preferably 0.5 to 5% of the dye fixatives described. Formulations which are used as laundry pre-treatment and/or after-treatment compositions can comprise between 1 and 99% of the dye fixatives. Depending on their intended use, the composition of the formulations is adapted to the type of textiles to be washed.

They comprise conventional laundry detergent and cleaning composition ingredients, as in the prior art. Representative examples of such laundry detergent and cleaning composition ingredients are described below.

The overall concentration of the nonionic surfactants in the finished laundry detergent formulation can be from 1 to 99% and preferably from 5 to 80% (all % by weight).

5 Preferred laundry detergent formulations comprise nonionic surfactants and anionic surfactants or nonionic surfactants combined with detergent builders.

Examples of suitable nonionic surfactants are the following compounds:

10 Condensation products of aliphatic alcohols with about 1 to about 25 mol of ethylene oxide.

The alkyl chain of the aliphatic alcohols can be linear or branched, primary or secondary and generally comprises about 8 to about 22 carbon atoms. Particular preference is given to the condensation products of C_{10} - to C_{20} -alcohols with about 2 to about 18 mol of ethylene oxide per mole of alcohol. The alkyl chain can be saturated or else unsaturated. The alcohol ethoxylates may have a narrow homolog distribution of the ethylene oxide ("narrow range ethoxylates") or a broad homolog distribution of the ethylene oxide ("broad range ethoxylates"). Examples of commercially available nonionic surfactants of this type are Tergitol® 15-S-9 (condensation product of a linear secondary C_{11} - C_{15} -alcohol with 9 mol of ethylene oxide), Tergitol® 24-L-NMW (condensation product of a linear primary C_{12} - C_{14} -alcohol with 6 mol of ethylene oxide in the case of a narrow molecular weight distribution). This class of product also includes the Genapol® grades from Clariant GmbH.

25

15

20

Condensation products of ethylene oxide with a hydrophobic base, formed by condensation of propylene oxide with propylene glycol.

The hydrophobic moiety of these compounds preferably has a molecular weight between about 1500 and about 1800. The addition of ethylene oxide onto this hydrophobic moiety leads to an improvement in the solubility in water. The product is liquid up to a polyoxyethylene content of about 50% of the total weight of the condensation product, which corresponds to a condensation with up to about 40 mol

of ethylene oxide. Commercially available examples of this class of product are the Pluronic® grades from BASF and the ®Genapol PF grades from Clariant GmbH.

Condensation products of ethylene oxide with a reaction product of propylene oxide and ethylenediamine.

The hydrophobic moiety of these compounds consists of the reaction product of ethylenediamine with excess propylene oxide and generally has a molecular weight of about 2500 to 3000. Ethylene oxide is added onto this hydrophobic moiety up to a content of about 40 to about 80% by weight of polyoxyethylene and a molecular weight of about 5000 to 11000. Commercially available examples of this class of compound are the *Tetronic grades from BASF and the *Genapol PN grades from Clariant GmbH.

15 Semipolar nonionic surfactants

5

10

-20

25

30

This category of nonionic compounds includes water-soluble amine oxides, water-soluble phosphine oxides and water-soluble sulfoxides, each having an alkyl radical of from about 10 to about 18 carbon atoms. Semipolar nonionic surfactants are also amine oxides of the formula

$$\begin{array}{c} O \\ \uparrow \\ R (OR^2)_x N(R^1)_2 \end{array}$$

R is here an alkyl, hydroxyalkyl or alkylphenol group with a chain length of from about 8 to about 22 carbon atoms, R^2 is an alkylene or hydroxylalkylene group having about 2 to 3 carbon atoms or mixtures thereof, each radical R^1 is an alkyl or hydroxyalkyl group having about 1 to about 3 carbon atoms or a polyethylene oxide group having about 1 to about 3 ethylene oxide units, and x is a number from 0 to about 10. The R^1 groups can be joined together via an oxygen or nitrogen atom, thus forming a ring. Amine oxides of this type are, in particular, C_{10} – C_{18} –alkyldimethylamine oxides and C_8 – C_{12} -alkoxyethyldihydroxyethylamine oxides.

Fatty acid amides

Fatty acid amides have the formula

5

in which R is an alkyl group having about 7 to about 21, preferably about 9 to about 17, carbon atoms, and each radical R¹ is hydrogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-hydroxyalkyl or (C₂H₄O), H, where x varies from about 1 to about 3. Preference is given to C₈-C₂₀amides, -monoethanolamides, -diethanolamides and -isopropanolamides.

10

Further suitable nonionic surfactants are alkyl and alkenyl oligoglycosides, and fatty acid polyglycol esters or fatty amine polyglycol esters having 8 to 20, preferably 12 to 18, carbon atoms in the fatty alkyl radical, alkoxylated triglycamides, mixed ethers or mixed formals, alkyl oligoglycosides, alkenyl oligoglycosides, fatty acid N-alkyl glucamides, phosphine oxides, dialkyl sulfoxides and protein hydrolysates.

15

Polyethylene, polypropylene and polybutylene oxide condensates of alkylphenols. These compounds include the condensation products of alkylphenols with a C₆- to C₂₀-alkyl group, which may either be linear or branched, with alkene oxides.

20

Preference is given to compounds having about 5 to 25 mol of alkene oxide per mole of alkylphenol.

Commercially available surfactants of this type are, for example, Igepal® CO-630,

ethoxylates.

Triton® X-45, X-114, X-100 and X102, and the ®Arkopal-N grades from Clariant GmbH. These surfactants are referred to as alkylphenol alkoxylates, e.g. alkylphenol

25

The laundry detergent formulations according to the invention can also comprise anionic surfactants in combination with the nonionic surfactants.

30

Suitable anionic surfactants are sulfates, sulfonates, carboxylates, phosphates and mixtures thereof. Suitable cations here are alkali metals, such as, for example, sodium or potassium or alkaline earth metals, such as, for example, calcium or magnesium, and ammonium, substituted ammonium compounds, including mono-,

di- or triethanolammonium cations, and mixtures thereof. The following types of anionic surfactants are of particular interest:

alkyl ester sulfonates, alkyl sulfates, alkyl ether sulfates, alkylbenzenesulfonates, alkanesulfonates and soaps, as described below.

5

10

Alkyl ester sulfonates are, inter alia, linear esters of C₈-C₂₀-carboxylic acids (i.e. fatty acids), which are sulfonated by means of gaseous SO₃, as described in "The Journal of the American Oil Chemists Society" 52 (1975), pp. 323-329. Suitable starting materials are natural fats, such as, for example, tallow, coconut oil and palm oil, but can also be synthetic in nature. Preferred alkyl ester sulfonates, specifically for laundry detergent applications, are compounds of the formula

in which R^1 is a C_8 - C_{20} -hydrocarbon radical, preferably alkyl, and R is a C_1 - C_6 hydrocarbon radical, preferably alkyl. M is a cation which forms a water-soluble salt with the alkyl ester sulfonate. Suitable cations are sodium, potassium, lithium or ammonium cations, such as monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine. Preferably, R^1 is C_{10} - C_{16} -alkyl and R is methyl, ethyl or isopropyl. Particular preference is given to methyl ester sulfonates in which R^1 is C_{10} - C_{16} -alkyl.

20

25

30

15

Alkyl sulfates are here water-soluble salts or acids of the formula ROSO₃M in which R is a C_{10} - C_{24} -hydrocarbon radical, preferably an alkyl or hydroxyalkyl radical with C_{10} - C_{20} -alkyl components, particularly preferably a C_{12} - C_{18} alkyl or hydroxyalkyl radical. M is hydrogen or a cation, e.g. an alkali metal cation (e.g. sodium, potassium, lithium) or ammonium or substituted ammonium, e.g. methyl-, dimethyl- and trimethylammonium cations and quaternary ammonium cations, such as tetramethylammonium and dimethylpiperidinium cations and quaternary ammonium cations, derived from alkylamines, such as ethylamine, diethylamine, triethylamine and mixtures thereof. Alkyl chains with C_{12} - C_{16} are preferred for low washing temperatures (e.g. below about 50°C) and alkyl chains with C_{16} - C_{18} are preferred for higher washing temperatures (e.g. above about 50°C).

Alkyl ether sulfates are water-soluble salts or acids of the formula $RO(A)_m SO_3M$, in which R is an unsubstituted C_{10} - C_{24} -alkyl or hydroxyalkyl radical, preferably a C_{12} - C_{20} -

alkyl or hydroxyalkyl radical, particularly preferably C₁₂-C₁₈-alkyl or hydroxyalkyl radical. A is an ethoxy or propoxy unit, m is a number greater than 0, preferably between about 0.5 and about 3, and M is a hydrogen atom or a cation, such as, for example, sodium, potassium, lithium, calcium, magnesium, ammonium or a substituted ammonium cation. Specific examples of substituted ammonium cations are methyl-, dimethyl-, trimethylammonium and quaternary ammonium cations, such as tetramethylammonium and dimethylpiperidinium cations, and also those derived from alkylamines, such as ethylamine, diethylamine, triethylamine or mixtures thereof. Examples which may be mentioned are C₁₂- to C₁₈-fatty alcohol ether sulfates where the content of EO is 1, 2, 2.5, 3 or 4 mol per mole of fatty alcohol ether sulfate, and in which M is sodium or potassium.

5

10

15

20

30

In secondary alkanesulfonates, the alkyl group can either be saturated or unsaturated, branched or linear and optionally substituted by a hydroxyl group. The sulfo group can be at any desired position on the carbon chain, the primary methyl groups at the start of the chain and at the end of the chain having no sulfonate groups. The preferred secondary alkanesulfonates contain linear alkyl chains having about 9 to 25 carbon atoms, preferably about 10 to about 20 carbon atoms and particularly preferably about 13 to 17 carbon atoms. The cation is, for example, sodium, potassium, ammonium, mono-, di- or triethanolammonium, calcium or magnesium, and mixtures thereof. Sodium is preferred as cation.

In addition to secondary alkanesulfonates, it is also possible to use primary alkanesulfonates in the laundry detergents according to the invention.

The preferred alkyl chains and cations correspond to those of the secondary alkanesulfonates.

The preparation of primary alkanesulfonic acid, from which the corresponding sulfonates effective as surfactant are obtained is described, for example, in EP 854 136-A1.

Further suitable anionic surfactants are alkenyl- or alkylbenzenesulfonates. The alkenyl or alkyl group can be branched or linear and may be optionally substituted by a hydroxyl group. The preferred alkylbenzenesulfonates contain linear alkyl

chains having about 9 to 25 carbon atoms, preferably from about 10 to about 13 carbon atoms, the cation is sodium, potassium, ammonium, mono-, di- or triethanolammonium, calcium or magnesium and mixtures thereof. For mild surfactant systems, magnesium is preferred as cation, whereas for standard detergent applications, sodium is preferred. The same applies to alkenylbenzenesulfonates.

5

10

25

30

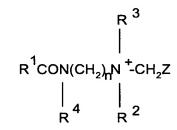
The term anionic surfactant also covers olefinsulfonates which are obtained by sulfonation of C_8 - C_{24} -, preferably C_{14} - C_{16} - α -olefins with sulfur trioxide and subsequent neutralization. As a result of the preparation process, these olefinsulfonates may comprise relatively small amounts of hydroxyalkanesulfonates and alkanedisulfonates. Specific mixtures of α -olefinsulfonates are described in US-3,332,880.

Further preferred anionic surfactants are carboxylates, e.g. fatty acid soaps and comparable surfactants. The soaps may be saturated or unsaturated and can contain various substituents, such as hydroxyl groups or α-sulfonate groups.
 Preference is given to linear saturated or unsaturated hydrocarbon radicals as hydrophobic moiety with about 6 to about 30, preferably about 10 to about 18,
 carbon atoms.

Suitable anionic surfactants are also salts of acylaminocarboxylic acids, the acyl sarcosinates which form by reacting fatty acid chlorides with sodium sarcosinate in an alkaline medium; fatty acid-protein condensation products, which are obtained by reacting fatty acid chlorides with oligopeptides; salts of alkylsulfamidocarboxylic acids; salts of alkyl- and alkylaryl ether carboxylic acids; sulfonated polycarboxylic acids prepared by sulfonation of the pyrolysis products of alkaline earth metal citrates, as described, for example, in GB-1,082,179; alkylglycerol sulfates, oleylglycerol sulfates, alkylphenol ether sulfates, alkyl phosphates, alkyl ether phosphates, isethionates, such as acyl isethionates, N-acyltaurides, alkyl succinates, sulfosuccinates, monoesters of sulfosuccinates (particularly saturated and unsaturated C₁₂-C₁₈-monoesters) and diesters of sulfosuccinates (particularly saturated and unsaturated C₁₂-C₁₈-diesters), acyl sarcosinates, sulfates of alkyl polysaccharides, such as sulfates of alkyl polyglycosides, branched primary alkyl

sulfates and alkylpolyethoxycarboxylates, such as those of the formula RO(CH₂CH₂)_kCH₂COO⁻M⁺, in which R is C₈ to C₂₂-alkyl, k is a number from 0 to 10 and M is a cation, resin acids or –hydrogenated resin acids, such as rosin or hydrogenated rosin or tall oil resins and tall oil resin acids. Further examples are described in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I and II, Schwartz, Perry and Berch).

Further surfactants which can be used in the laundry detergent formulations according to the invention are amphoteric or zwitterionic surfactants, e.g. alkylbetaines, alkylamidobetaines, aminopropionates, aminoglycinates or amphoteric imidazolinium compounds of the formula



in which R¹ is C₈-C₂₂-alkyl or -alkenyl, R² is hydrogen or CH₂CO₂M, R³ is CH₂CH₂OH or CH₂CH₂OCH₂CO₂M, R⁴ is hydrogen, CH₂CH₂OH or CH₂CH₂COOM, Z is CO₂M or CH₂CO₂M, n is 2 or 3, preferably 2, M is hydrogen or a cation, such as alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or alkanolammonium.

Preferred amphoteric surfactants of this formula are monocarboxylates and dicarboxylates. Examples thereof are cocoamphocarboxypropionate, cocoamidocarboxypropionic acid, cocoamphocarboxyglycinate (also referred to as cocoamphodiacetate) and cocoamphoacetate.

Further preferred amphoteric surfactants are alkyldimethylbetaines and alkyldipolyethoxybetaines with an alkyl radical having about 8 to about 22 carbon atoms, which may be linear or branched, preferably having 8 to 18 carbon atoms and particularly preferably having about 12 to about 18 carbon atoms. These compounds are marketed, for example, by Clariant GmbH under the trade name [®]Genagen LAB.

20

5

10

Suitable cationic surfactants are substituted or unsubstituted straight-chain or branched quaternary ammonium salts of the type $R^1N(CH_3)_3^PX^\sigma$, $R^1R^2N(CH_3)_2^PX^\sigma$, $R^1R^2R^3N(CH_3)^PX^\sigma$ or $R^1R^2R^3R^4N^PX^\sigma$. The radicals R^1 , R^2 , R^3 and R^4 can, independently of one another, be unsubstituted alkyl with a chain length between 8 and 24 carbon atoms, in particular between 10 and 18 carbon atoms, hydroxyalkyl having about 1 to about 4 carbon atoms, phenyl, C_2 - to C_{18} -alkenyl, C_7 - to C_{24} -aralkyl, $(C_2H_4O)_xH$, where x is from about 1 to about 3, alkyl radicals containing one or more ester groups, or cyclic quaternary ammonium salts. X is a suitable anion.

10 If the surfactants present in the laundry detergents according to the invention do not include any anionic surfactants, inorganic and/or organic builders can be used as further detergent ingredients.

These builders may be present in the laundry detergent and cleaning compositions in proportions by weight of from about 5% to about 80%. Inorganic builders include, for example, alkali metal, ammonium and alkanolammonium salts of polyphosphates, such as, for example, tripolyphosphates, pyrophosphates and glasslike polymeric metaphosphates, phosphonates, silicates, carbonates including bicarbonates and sesquicarbonates, sulfates and alumosilicates.

20

15

5

Examples of silicate builders are the alkali metal silicates, in particular those with an SiO₂:Na₂O ratio between 1.6:1 and 3.2:1, and phyllosilicates, for example sodium phyllosilicates, as described in US 4,664,839, obtainable from Clariant GmbH under the tradename SKS[®]. SKS-6[®] is a particularly preferred phyllosilicate builder.

25

Alumosilicate builders are particularly preferred for the present invention. These are, in particular, zeolites with the formula $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y] \times H_2O$, in which z and y are integers of at least 6, the ratio of z to y is from 1.0 to about 0.5, and x is an integer from about 15 to about 264.

30

Suitable ion exchangers based on alumosilicate are available commercially. These alumosilicates can be of crystalline or amorphous structure, and may be naturally occurring or else can be prepared synthetically. Processes for the preparation of ion exchangers based on alumosilicate are described in US 3,985,669 and US

4,605,509. Preferred ion exchangers based on synthetic crystalline alumosilicates are obtainable under the name zeolite A, zeolite P(B) (including those disclosed in EP-A-0 384 070) and zeolite X. Preference is given to alumosilicates with a particle diameter between 0.1 and 10 μm.

5

Suitable organic builders include polycarboxyl compounds, such as, for example, ether polycarboxylates and oxydisuccinates, as described, for example, in US 3,128,287 and US 3,635,830. Reference should likewise be made to "TMS/TDS" builders from US 4,663,071.

10

20

30

Other suitable builders include the ether hydroxypolycarboxylates, copolymers of maleic anhydride with ethylene or vinyl methyl ether, 1,3,5-trihydroxybenzene-2,4,6-trisulfonic acid and carboxymethyloxysuccinic acid, the alkali metal, ammonium and substituted ammonium salts of polyacetic acids, such as, for example,

ethylenediaminetetraacetic acid and nitrilotriacetic acid, and polycarboxylic acids, such as mellitic acid, succinic acid, oxydisuccinic acid, polymaleic acid, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid, carboxymethyloxysuccinic acid, and the soluble salts thereof.

Important organic builders are also polycarboxylates based on acrylic acid and maleic acid, such as, for example, the Sokalan CP grades from BASF.

Builders based on citrate, e.g. citric acid and its soluble salts, in particular the sodium salt, are preferred polycarboxylic acid builders, which can also be used in granulated formulations, in particular together with zeolites and/or phyllosilicates.

Other suitable builders are the 3,3-dicarboxy-4-oxa-1,6-hexanedioates and the related compounds which are disclosed in US 4,566,984.

If builders based on phosphorus can be used and in particular if soap bars for washing by hand are to be formulated, it is possible to use various alkali metal phosphates, such as, for example, sodium tripolyphosphate, sodium pyrophosphate and sodium orthophosphate. It is likewise possible to use phosphonate builders, such as ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonate and other known phosphonates as are disclosed, for example, in US 3,159,581, US 3,213,030, US 3,422,021, US 3,400,148 and US 3,422,137.

The laundry detergents can comprise customary auxiliaries or other materials which enhance the cleaning action, serve to treat or care for the textile material to be washed or change the performance properties of the detergent composition.

5

10

15

30

Suitable auxiliaries include the substances given in US 3,936,537, for example enzymes, in particular proteases, lipases, cellulases and amylases such as mannanases, enzyme stabilizers, foam boosters, foam limiters, antitarnish and/or anticorrosion agents, suspension agents, dyes, fillers, optical brighteners, disinfectants, alkalis, hydrotropic compounds, antioxidants, perfumes, solvents, solubilizers, antiredeposition agents, dispersants, processing auxiliaries, softeners, antistatic auxiliaries and soil release polymers, such as, for example, the TexCare grades/Clariant, the Repel-O-Tex grades/Rhodia or Sokalan SR-100/BASF. The laundry detergents and cleaning compositions according to the invention comprising dye fixatives can additionally also comprise dye transfer inhibitors. Examples of dye transfer inhibitors are polyamine N-oxides, such as, for example, poly-(4-vinylpyridine N-oxide), e.g. Chromabond S-400, ISP; polyvinylpyrrolidone, e.g. Sokalan HP 50/BASF and copolymers of N-vinylpyrrolidone with N-vinylimidazole and optionally other monomers.

The detergent compositions of the present invention can optionally comprise one or more conventional bleaches, and also bleach activators, bleach catalysts and suitable stabilizers. In general, it must be ensured that the bleaches used are compatible with the cleaning composition ingredients. Conventional test methods, such as, for example, determination of the bleaching activity of the ready formulated cleaning composition as a function of the storage time can be used for this purpose.

The peroxy acid can either be a free peroxy acid, or a combination of an inorganic persalt, for example sodium perborate or sodium percarbonate and an organic peroxy acid precursor, which is converted to a peroxy acid if the combination of the persalt and the peroxy acid precursor is dissolved in water. The organic peroxy acid precursors are often referred to in the prior art as bleach activators. Examples of suitable organic peroxy acids are disclosed in US 4,374,035, US 4,681,592, US 4,634,551, US 4,686,063, US 4,606,838 and US 4,671,891.

Examples of compositions which are suitable for bleaching laundry and which comprise perborate bleaches and activators are described in US 4,412,934, US 4,536,314, US 4,681,695 and US 4,539,130.

Examples of peroxy acids which are preferred for the use in this invention include peroxydodecanedioic acid (DPDA), the nonylamide of peroxysuccinic acid (NAPSA), the nonylamide of peroxyadipic acid (NAPAA) and decyldiperoxysuccinic acid (DDPSA).

The laundry detergent compositions according to the invention can comprise one or more conventional enzymes. Such enzymes are, for example, lipases, amylases, proteases and cellulases.

The dye fixatives described can also be used in commercially available fabric softeners for household use. These essentially comprise softening components, softeners, emulsifiers, perfumes, dyes and electrolytes, and are adjusted to an acidic pH below 7, preferably between 3 and 5.

The softening components used are quaternary ammonium salts of the type

$$R^1$$
 R^2 R^3 R^4 X^-

20

30

10

15

in which

 $R^1 = C_8-C_{24}$ n- or iso-alkyl, preferably $C_{10}-C_{18}$ n-alkyl

 $R^2 = C_1-C_4$ -alkyl, preferably methyl

 $R^3 = R^1 \text{ or } R^2$

25 R^4 = R^2 or hydroxyethyl or hydroxypropyl or oligomers thereof

 X^{-} = bromide, chloride, iodide, methosulfate, acetate, propionate, lactate.

Examples thereof are distearyldimethylammonium chloride, ditallow-alkyldimethylammonium chloride, ditallow-alkylmethylhydroxypropylammonium chloride, cetyltrimethylammonium chloride and also the corresponding benzyl derivatives, such as, for example, dodecyldimethylbenzylammonium chloride. Cyclic

quaternary ammonium salts, such as, for example, alkylmorpholine derivatives, can likewise be used.

Moreover, in addition to the quaternary ammonium compounds, it is also possible to use imidazolinium compounds (1) and imidazoline derivatives (2) 5

$$H_3C-N$$
 C
 $N-CH_2-CH_2-A-R$
 $N-CH_2-CH_2-A-R$
 $N-CH_2-CH_2-A-R$
 $N-CH_2-CH_2-A-R$

10 in which

> C₈-C₂₄ n- or iso-alkyl, preferably C₁₀-C₁₈ n-alkyl R

Χ bromide, chloride, iodide, methosulfate

-NH-CO-, -CO-NH-, -O-CO-, -CO-O-. Α

15 A particularly preferred class of compound is the ester quats. These are reaction products of alkanolamines and fatty acids, which are subsequently quaternized with customary alkylating or hydroxyalkylating agents.

Preferred alkanolamines are compounds according to the formula

where

20

25

 $R^1 = C_1-C_3$ hydroxyalkyl, preferably hydroxyethyl and R^2 , $R^3 = R^1$ or C_1-C_3 alkyl, preferably methyl.

Particular preference is given to triethanolamine and methyldiethanolamine.

Further particularly preferred starting materials for ester quats are aminoglycerol derivatives, such as, for example, dimethylaminopropanediol.

Alkylating or hydroxyalkylating agents are alkyl halides, preferably methyl chloride, dimethyl sulfate, ethylene oxide and propylene oxide.

5

Examples of ester quats are compounds of the formulae:

$$\begin{array}{c} O \\ R-C-(OCH_2CH_2)_{\textbf{n}}OCH_2CH_2 \\ O \\ R-C-(OCH_2CH_2)_{\textbf{n}}O-CH_2CH_2 \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

10

$$\begin{array}{c} O \\ R-C - (OCH_{2}CH_{2})_{n}O-CH_{2}CH_{2} \\ O \\ R-C - (OCH_{2}CH_{2})_{n}O-CH_{2}CH_{2} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} CH_{2}CH_{2}O(CH_{2}CH_{2}O)_{n} - C - R \\ CH_{3} - C - SO_{3} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ R-C-(OCH_{2}CH_{2})_{\overline{\Pi}}-O-CH_{\overline{2}}--CH---CH_{\overline{2}}--N-CH_{3} \\ | \\ O \\ CH_{3} \\ (CH_{2}CH_{2}O)_{\overline{\Pi}}---C-R \\ | \\ O \\ CH_{3} \\ \end{array}$$

15

20

where R-C-O is derived from C_8 - C_{24} -fatty acids which may be saturated or unsaturated. Examples thereof are caproic acid, caprylic acid, hydrogenated or nonhydrogenated or only partially hydrogenated tallow fatty acids, stearic acid, oleic acid, linolenic acid, behenic acid, palmitostearic acid, myristic acid and elaidic acid. n is in the range from 0 to 10, preferably 0 to 3, particularly preferably 0 to 1.

Further preferred fabric softener raw materials with which the dye fixatives can be combined are amido-amines based, for example, on dialkyltriamines and long-chain fatty acids, and also the oxyethylates or quaternized variants thereof. These compounds have the following structure:

5

$$R^1$$
 - A - $(CH_2)_n$ - N - $(CH_2)_n$ - A - R^2
 I
 $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-})_m\text{-}H$

10 in which

 R^1 and R^2 independently of one another are C_8 - C_{24} n- or iso-alkyl, preferably C_{10} - C_{18} n-alkyl,

A is -CO-NH- or -NH-CO-,

n is 1 - 3, preferably 2,

15 m is 1 - 5, preferably 2 - 4.

Through quaternization of the tertiary amino group it is additionally possible to introduce a radical R^3 , which can be C_1 - C_4 -alkyl, preferably methyl, and a counterion X, which may be chloride, bromide, iodide or methyl sulfate. Amidoamino oxyethylates or quaternized secondary products thereof are supplied under the tradenames Varisoft 510, Varisoft 512, Rewopal V 3340 and Rewoquat W 222 LM.

The preferred use concentrations of the dye fixatives in the fabric softener formulations correspond to those given for detergent formulations.

25

20

Examples

Examples of the dye-transfer-inhibiting dye fixatives used in the laundry detergents according to the invention are:

30

- Example 1: Reaction product of dimethylamine and epichlorohydrin
- Example 2: Reaction product of dicyanodiamide, ethylenediamine and formaldehyde

35

Dye fixatives according to examples 1 and 2 were investigated in combination with various detergents on five colored fabrics with regard to their color-retaining effect. The test for a dye-transfer-inhibiting effect was carried out at the same time.

For this, 300 ppm of the dye fixative were in each case added to a wash liquor comprising 6 g/l of a test detergent, and a colored cotton fabric was washed together with a white cotton fabric.

The fabrics were then rinsed with clear water and dried and the dL, da, db values were determined, which gives the color differences delta E. For comparison, the fabrics were washed with the test detergents without the addition of the dye fixatives. The washing conditions are given in table 3.

A total of five washing cycles were carried out. The values obtained on the white fabric after the first wash serve to quantify the dye-transfer-inhibiting effect.

The values measured on the colored fabric quantify the attained color retention. To compare the effect of the dye fixatives, the average dE value obtained for five different colored fabrics was calculated.

	Table 1:	Builder-free liquid light-duty detergent		
	Sec. alkan	esulfonate Na salt, Hostapur SAS 60	2	3.3%
20	Alkyltriglyc	ol ether sulfate, Genapol ZRO liquid	2	5.0%
	C ₁₁ -oxo alc	sohol polyglycol ether with 8 EO, Genapol UD-080		6.0%
	Water		4	5.7%

Table 2: Standard washing powder

10

25		
	Crystalline phyllosilicate SKS-6®	21.3%
	Soda	6.7%
	Sodium perborate x 4 H₂O	25.0%
	TAED, Peractive AN®	2.2%
30	Phosphonates	0.2%
	C ₁₄ /C ₁₅ -oxo alcohol polyglycol ether with 8 EO, Genapol OA-080 [®]	4.4%
	Anionic soil release polymer, TexCare SRA-100®	1.0%
	Enzymes	1.1%
	Perfume	0.2%

	Antifoam		0.4%
	Sodium sulfa	ate	37.5%
	Table 3:	Compact washing powder	
5			
	Crystalline p	phyllosilicate SKS-6®	48.0%
	Soda		15.0%
	Sodium per	carbonate	15.0%
	TAED, Pera	ctive AN®	5.0%
10	Phosphonat	res	0.5%
	C ₁₄ /C ₁₅ -oxo	alcohol polyglycol ether with 8 EO, Genapol OA-080®	10.0%
	Anionic soil	release polymer, TexCare SRA-100®	1.0%
	Dye transfer	r inhibitor	0.5%
	Enzymes		2.5%
15	Perfume		0.5%
	Antifoam		1.0%

Table 4: Washing conditions

Sodium sulfate

Washing machine:	Linitest
Detergent concentration:	6 g/l
Additive concentration:	300 ppm
Water hardness:	15° dH
Liquor ratio:	1 : 40
Washing temperature:	60°C
Washing time:	30 min

20

Tables 5, 6 and 7 give the average delta E values which were obtained on red, blue, green, violet and black colored fabrics. The lower these values, the better the color retention attained with the dye fixatives in the detergents according to the invention.

1.0%

25 Table 5: Color-retaining effect used with the builder-free liquid light-duty detergent

Detergent/additive	Ø delta E values
·	Color differences relative to the unwashed
	fabric after five washes
Detergent without additive	4.0
+ Ex. 1	1.5
+ Ex. 2	1.6

Table 6: Color-retaining effect when used with the standard washing powder

Washing powder/additive	Ø delta E values
-	Color differences relative to the unwashed
	fabric after five washes
Washing powder without	7.3
additive	
+ Ex. 1	6.3
+ Ex. 2	4.4

5 Table 7: Color-retaining effect when used with the compact washing powder

Washing powder/additive	Ø delta E values
	Color differences relative to the unwashed
	fabric after five washes
Washing powder without	7.9
additive	
+ Ex. 1	6.5
+ Ex. 2	4.7

Claims

10

25

- A laundry detergent comprising dye fixatives, where these dye fixatives are obtained by reacting
- 5 a) dimethylamine and epichlorohydrin or
 - b) dicyanodiamide, ethylenediamine and formaldehyde.
 - 2. The laundry detergent as claimed in claim 1, comprising nonionic surfactants.
 - 3. The laundry detergent as claimed in claim 2, additionally comprising anionic surfactants, but no detergent builders.
- The laundry detergent as claimed in claim 2, additionally comprising detergent
 builders, but no anionic surfactants.
 - 5. The laundry detergent as claimed in claim 1, additionally comprising cationic surfactants.
- 20 6. The laundry detergent as claimed in claim 1, comprising dye transfer inhibitors.
 - 7. The laundry detergent as claimed in claim 1, comprising soil release polymers.

8 The detergent as claimed in claim 1, comprising cellulases.

Abstract

Laundry detergents comprising dye fixatives

5 The following dye fixatives are used in laundry detergents which comprise nonionic surfactants:

Reaction products of

- a) dimethylamine and epichlorohydrin or
- b) dicyanodiaminde, ethylenediamine and formaldehyde.